

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-246960

⑤Int.Cl.⁴C 08 L 83/04
C 08 K 3/36

識別記号

LRZ
CAM
LRX

庁内整理番号

6609-4J

④3公開 昭和62年(1987)10月28日

// F 16 K 15/14

6845-4J

8512-3H 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑥4発明の名称 シール材料

⑦2特 願 昭61-30399

⑦2出 願 昭61(1986)2月14日

優先権主張

⑦2昭60(1985)12月20日⑦3日本(JP)⑦4実願 昭60-196306

⑦2発 明 者 油 田 朗 生 藤沢市辻堂新町4-3-2 雄飛寮
 ⑦2発 明 者 小 林 淳 藤沢市辻堂新町4-3-2 雄飛寮
 ⑦2発 明 者 西 科 浩 徳 藤沢市辻堂新町4-3-2 若草寮
 ⑦2発 明 者 黒 沢 俊 英 藤沢市大庭3497番地 C-3
 ⑦4出 願 人 エヌオーケー株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 ⑦4代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

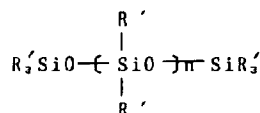
明 細 書

1 発明の名称

シール材料

2 特許請求の範囲

1. (A)平均組成式が $RaSiOb$ (ここで、Rはその約25~50モル%がパーフルオロアルキルアルキル基であり、残りの約75~50モル%がメチル基、エチル基、フェニル基またはビニル基であり、aは1.98~2.02であり、また bは $\frac{4-a}{2}$ で示される値である)で表わされ、粘度が約1000cps以上(25℃)であるオルガノポリシロキサン、(B)補強性シリカおよび(C)一般式



(ここで、R'はメチル基またはフェニル基であり、分子中のメチル基の数は約70~25%、フェニル基の数は約30~75%であり、また nは0~5の整数である)で表わされるオイル状オルガノポリシロキサンのコンパウンドの加硫成形品からなるオイル

ブリード性フルオロシリコーンゴム製シール材料。

2. オルガノポリシロキサン100重量部当り約10~50重量部の補強性シリカおよび約3~10重量部のオイル状オルガノポリシロキサンが用いられた特許請求の範囲第1項記載のシール材料。

3. オルガノポリシロキサン100重量部当り約100重量部以下の準補強性シリカが併用された特許請求の範囲第2項記載のシール材料。

4. 本体内の2室の区画部に設けられかつ2室間を連通させる区画部通孔を介して両室間の圧力差によって変形するカサ状シール弁として用いられる特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載のシール材料。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、シール材料に関する。更に詳しくは、チェックバルブの非粘着性カサ状シール弁などとして好適に用いられるオイルブリード性フルオロシリコーンゴム製シール材料に関する。

〔従来の技術〕

フルオロシリコーンゴムは、耐油・耐溶剤性および耐熱・耐寒性にすぐれているので、航空機、自動車、一般産業機械などの用途に、Oリング、ガスケット、ダイヤフラム、パッキン、チェックバルブのカサ状シール弁などとして用いられている。これらの用途に用いられる場合には、上記のような特性に加えて、密封性、表面潤滑性、非粘着性などの特性も併せ要求されることになる。

例えば、チェックバルブのカサ状シール弁の場合には、一般に上記のような特性を有するフルオロシリコーンゴムから成形されて用いられているが、そこには高温域においてはチェックバルブとしての機能が損われるという問題点がみられた。

チェックバルブは、例えば図面の第1図にその断面図が示されるように、本体内の2室の区画部に設けられかつ2室間を連通させる区画部通孔を介して両室間の圧力差によって変形するカサ状シール弁により開閉する構造を有している。

即ち、一端に小径開口部1, 1'が、また他端に拡大開口部2, 2'がそれぞれ設けられた一対

の蓋部材3, 3'を、カサ状シール弁4で開閉される通孔5, 5'が設けられたボディ6を挟んで、拡大開口部2, 2'同士が対向するように前記ボディ6の両端に連設することで、チェックバルブが構成されている。

このように、カサ状シール弁はボディによって区画された2室の区画部に設けられ、ボディの通孔5, 5'を塞いでいるカサ状シール弁の開閉弁部分7は、両室間の圧力差によって変形7'し、開閉するようになる。

このようなカサ状シール弁をフルオロシリコーンゴムから成形した場合、一例を挙げると、初期開弁圧が+10mmHgであるカサ状シール弁に、120℃の高温雰囲気中で-700mmHgの圧力を20時間作用させ、カサ状シール弁を通孔部分を含むボディに接触させた場合には、カサ状シール弁に粘着が生じるために開弁圧が+600mmHg迄上昇することになり、このためにフルオロシリコーンゴム製カサ状シール弁を用いたチェックバルブは高温域では満足に使用することができないという問題点を

有している。

また、カサ状シール弁は、ニトリルゴムから成形されたものも用いられているが、この場合には粘着防止性の点で満足されないばかりではなく、耐ガソリン性および耐候性の点でも満足されていない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者らは、耐ガソリン性および耐候性の点では問題がなく、粘着性、特に高温雰囲気中で使用した場合の粘着性の問題のみが解決されればよいフルオロシリコーンゴムを更に改質し、非粘着性の点でもすぐれたものを求めて種々の検討を行った。

かかる観点から、持続的な表面滲出作用を示すオイルブリード性フルオロシリコーンゴムが検討の対象とされた。従来から、オイルブリード性フルオロシリコーンゴムとして、ジメチルポリシロキサンを主成分とするシリコーンゴムにこれと非相溶性のオイル状シリコーン化合物をブリード性成分として適量含有させることにより、表面がオ

イルブリード性を示す加硫物が得られる技術が既に実用化されており、ブリード性成分としてはフェニルシロキサンを5~25%含有するシリコーンオイルが用いられている。

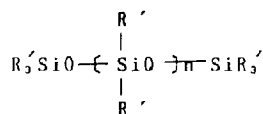
ところでかかる手法に倣って、フルオロシリコーンゴムにオイルブリード性を付与するためにシリコーンオイルを添加した場合、シリコーンオイルがジメチルシリコーンオイルあるいはフェニルメチルシリコーンオイルであるとき、その含有量が10%以下では十分なオイルブリード性が得られず、12~15%ではオイルブリード性は良くなるもののコンパウンドの加工性が著しく損われるようになり、またフルオロシリコーンゴムの特徴である耐油・耐溶剤性が著しく低下するようになる。

しかるに、本発明で用いられるような特定のオイル状オルガノポリシロキサンを用いた場合には、それから成形されたフルオロシリコーンゴム製シール材料は、フルオロシリコーンゴムが本来有するすぐれた耐油・耐溶剤性および耐候性を保持しつつ、更に良好なオイルブリード性をも兼ね得

ることが見出された。

〔問題点を解決するための手段〕および〔作用〕

従って、本発明はオイルブリード性フルオロシリコーンゴム製シール材料に係り、このシール材料は、(A)平均組成式が R_nSiO_b (ここで、Rはその約25~50モル%がパーフルオロアルキルアルキル基であり、残りの約75~50モル%がメチル基、エチル基、フェニル基またはビニル基であり、aは1.98~2.02であり、また bは $\frac{4-a}{2}$ で示される値である)で表わされ、粘度が約1000cps以上(25℃)であるオルガノポリシロキサン、(B)補強性シリカおよび(C)一般式



(ここで、R'はメチル基またはフェニル基であり、分子中のメチル基の数は約70~25%、フェニル基の数は約30~75%であり、また nは0~5の整数である)で表わされるオイル状オルガノポリシロキサンのコンパウンドの加硫成形品よりなる。

充填剤として公知の比表面積が約50m²/g以上の微粉シリカであり、煙霧質シリカ、沈降性シリカ、シリカエアロゲルなどが例示される如く、その種類は特に限定されない。これらの補強性シリカは、その表面を各種のオルガノシラン、オルガノシロキサンなどで処理したものであってもよい。配合量は、好ましい機械的特性を有する加硫物を得るために、一般に(A)成分100重量部当り約10~50重量部とされる。

(B)成分の補強性シリカと共に、準補強性シリカを併用することもできる。準補強性シリカは、得られる硬化物の耐油・耐溶剤性を向上させると共に、コンパウンドの加工性を改善する上で有効であるが、必須成分ではなく必要に応じて配合される。ただし、この成分の過剰の添加は、硬化物の強度を低下させるので(A)成分100重量部当り約100重量部以下の割合で用いられる。この準補強性シリカとしては、平均粒径が約50μ以下の粉末状のものが使用される。平均粒径が約50μ以上のものは、機械的強度や動的な疲労特性に悪影響

(A)成分のオルガノポリシロキサンにおいて、パーフルオロアルキルアルキル基としては、トリフルオロメチルアルキル基、ペンタフルオロエチルアルキル基などが挙げられる。Rに占めるパーフルオロアルキルアルキル基の割合は、約25~50モル%である。この割合が約25モル%以下であると、加硫物の耐油・耐溶剤性が低下し、フルオロシリコーンゴム本来の特徴が失われるようになる。また、この割合を約50モル%より大きくすることは、製造上一般に困難である。更に、この(A)成分の25℃における粘度は、約1000cps以上であり、好ましくは約3000~10⁷cpsである。この粘度が約1000cps以下であると、やはり得られる加硫物の耐油・耐溶剤性が低下する。

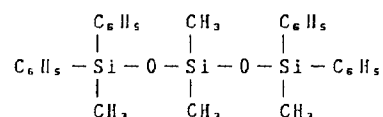
上記(A)成分のオルガノポリシロキサンは、目的とする上記平均組成式で表わされるポリマーが得られるように、環状シロキサン混合物に末端停止剤を加え、周知の方法で開環共重合することにより容易に製造することができる。

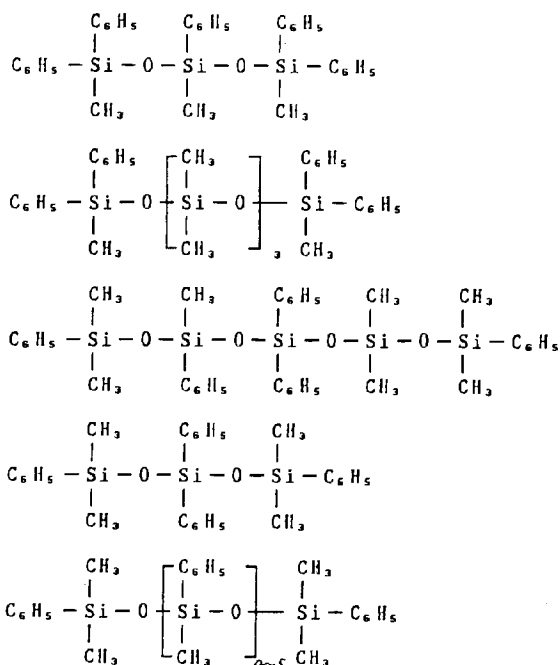
(B)成分の補強性シリカは、シリコーンゴム用

を及ぼすからである。実際には、このシリカ粉末として従来よりシリコーンゴムに汎用されているものを使用でき、珪藻土、石英粉などが例示される。

(C)成分のオイル状オルガノポリシロキサンは、本発明の特徴の中心をなすもので、(A)成分のオルガノポリシロキサンと非相溶性であってコンパウンドの硬化後にオイルブリード性を示す成分である。このオルガノポリシロキサンを表わす一般式において、R'を表わすメチル基の数が約70~25%とされる理由は、約70%より大きいとオイルブリード性の加硫物が得られず、一方約25%より小さいと均質構造のオルガノポリシロキサンの製造が困難だからである。

このようなオルガノポリシロキサンの具体例としては、





などが挙げられる。

これらのオルガノポリシロキサンは、加硫物に良好なオイルブリード性を付与するために、(A)成分100重量部当り約3重量部以上添加する必要があるが、約10重量部をこえると得られる加硫物の

鉛、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウムのような耐油性向上剤なども添加することができる。また、シラン、低分子シロキサンなどの配合助剤を、任意に添加することも可能である。

〔発明の効果〕

本発明に係るシール材料は、フルオロシリコーンゴムが本来有するすぐれた耐油・耐溶剤性、耐候性、耐熱性、耐寒性などに加えて、良好なオイルブリード性を有している。

このため、Oリング、ガスケット、ダイヤフラム、パッキン、チェックバルブのカサ状シール弁などのシール材料として有効に使用することができ、例えばチェックバルブのカサ状シール弁として用いた場合には、粘着防止性にもすぐれているので、常に安定した開弁圧を得ることができるばかりではなく、高温雰囲気中での使用の際にも粘着防止性が十分に発揮されるので、使用雰囲気を大幅に拡大できるなどの効果を奏する。

〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

耐油・耐溶剤性を損なうことがあるのでそれ以下の割合で添加される。

これらのオルガノポリシロキサンも、周知の方法によって、所要組成のポリマーが得られるように、環状オルガノポリシロキサン混合物に末端停止剤を加えた上で開環共重合させることにより容易に製造することができる。

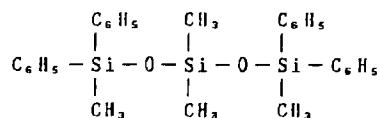
以上の各成分を加熱加硫するためには、加硫剤の添加が必要である。加硫剤としては、通常の加熱加硫型シリコーンゴム組成物に用いられている各種の公知の加硫剤を用いることができ、例えばジ第3ブチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ第3ブチルパーオキシヘキサン、ジベンゾイルパーオキシドなどの過酸化物、塩化白金酸、白金ビニルシロキサン、白金黒などの白金系触媒を挙げることができる。

その他、コンパウンド中には、必要に応じて、通常のシリコーンゴムコンパウンドに用いられている金属石けん類などの加工助剤、酸化鉄、酸化チタン、酸化セリウムなどの耐熱向上剤、酸化亜

実施例1

環状シロキサン $\text{-(CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{)(CH}_3\text{)SiO-}$ および $\text{-(CH}_2\text{=CH)(CH}_3\text{)SiO-}$ を出発原料とし、前記一般式におけるRとして3,3,3-トリフルオロプロピルエチル基50モル%、メチル基49.8モル%およびビニル基0.15モル%をそれぞれを含有し、粘度が800万cpsであるフルオロポリシロキサン100部(重量、以下同じ)に、ジフェニルシランジオール2部と比表面積が $200\text{m}^2/\text{g}$ の煙霧質シリカ20部を2本ロールにて配合、混練し、その後160℃で2時間ニーダー中で熱処理をおこない、ベースコンパウンドを調製した。

このベースコンパウンド100部に次式

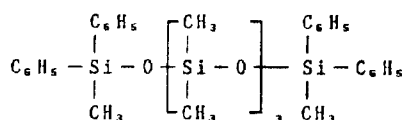


で表わされるオイル状オルガノポリシロキサン5部および2,5-ジメチル-2,5-ジ第3ブチルパーオキシヘキサン0.5部を加え、2本ロールで混練した。

混練物を、圧縮成形機を用いて165℃で10分間加硫し、厚さ2mmの加硫シートを作製した。この加硫シートから、JIS K-6301に準拠してダンベルを打ち抜き、オイルブリード性、物性(圧縮永久歪は150℃、75時間、25%圧縮後)および耐熱性(200℃で70時間熱老化試験後の変化)をそれぞれ測定した。得られた結果は、後記表1に示される。

実施例2～3

実施例1において、オイル状オルガノポリシロキサンとして次式で表わされるものが、5部(実施例2)または7.5部(実施例3)用いられた。



実施例4

実施例3において、更に石英粉(粒径5μ)30部が添加されて混練物が調製された。

比較例1

実施例1において、オイル状オルガノポリシロキサンが用いられなかった。

6部、石英粉(粒径10μ)20部および2,5-ジメチル-2,5-ジ第3ブチルパーオキシヘキサノール0.5部を加えて、2本ロールで混練した。

混練物から加硫シートを作製し、その評価を次のようにして行なった。得られた結果は、後記表2に示される。

物性：実施例1と同じ

Fuel C 容積変化：23℃、72時間浸漬

耐熱性：ASTM No3オイル中に150℃、70時間浸漬

実施例6

実施例5において、用いられたオイル状オルガノポリシロキサン6部の中の2部を実施例2～3で用いられたオイル状オルガノポリシロキサンと置換した。

比較例2

実施例5において、オイル状オルガノポリシロキサンを用いず、また石英粉の配合量を15部に変更した。

以上の実施例6および比較例2でそれぞれ作製されたシートについて、実施例5と同様の測定が

以上の実施例1～4および比較例1でそれぞれ作製された加硫シートについて、実施例1と同様の測定が行われた。得られた結果は、次の表1に併記される。

表1

| 例 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例1 |
|--------------------------------|------|------|------|------|------|
| オイルブリード性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | なし |
| 物 硬さ (JIS A) | 35 | 35 | 33 | 36 | 38 |
| 伸び (%) | 430 | 440 | 440 | 380 | 360 |
| 性 引張り強さ (kgf/cm ²) | 80 | 83 | 72 | 72 | 80 |
| 圧縮永久歪 (%) | 7.5 | 7.0 | 7.8 | 8.3 | 6.7 |
| 耐 硬さ変化 (ポイント) | +4 | +5 | +4 | +3 | +4 |
| 熱 伸び変化率 (%) | -9 | -10 | +2 | -7 | -12 |
| 性 引張り強さ変化率 (%) | -10 | -12 | -15 | -11 | -13 |

実施例5

実施例1において、ジフェニルシランジオールの配合量を2.5部に、また煙霧質シリカの配合量を30部にそれぞれ変更してベースコンパウンドを調製し、このベースコンパウンド100部に実施例1で用いられたオイル状オルガノポリシロキサン

行われた。得られた結果は、次の表2に併記される。

表2

| 例 | 実施例5 | 実施例6 | 比較例2 |
|--------------------------------|------|------|------|
| オイルブリード性 | 良好 | 良好 | なし |
| 物 硬さ (JIS A) | 47 | 48 | 50 |
| 伸び (%) | 400 | 430 | 370 |
| 性 引張り強さ (kgf/cm ²) | 84 | 88 | 89 |
| 圧縮永久歪 (%) | 13 | 11 | 9 |
| Fuel C 容積変化 (%) | 29 | 26 | 24 |
| 耐 硬さ変化 (ポイント) | -3 | -1 | -7 |
| 熱 伸び変化率 (%) | -18 | -6 | -10 |
| 性 引張り強さ変化率 (%) | -26 | -27 | -34 |
| 容積変化率 (%) | +1.8 | +0.7 | +0.5 |

実施例7

ニトリルゴム(日本合成ゴム製品 N-230S)、フルオロシリコンゴム(信越化学製品 FE261U)または前記実施例2に係る混練物(含油フルオロシリコン)からそれぞれ作製されたカサ状シール弁について、以下のような各種試験が行われ、

開弁圧(開弁方向に正圧を加え、流量0.5ℓ/分時の圧力)を測定した。

(1)耐ガソリン試験(Fuel C 80℃、5時間浸漬)後の開弁圧(平均値)

| 開弁圧(mmHg) | ニトリルゴム製 | フルオロシリコーンゴム製 |
|-----------|---------|--------------|
| 試験前 | 7.9 | 6.8 |
| 試験後 | 10.9 | 5.9 |
| 変化量 | +3.0 | -0.9 |
| 測定個数 | 12個 | 10個 |

(2)耐候性試験[(常温、0.5時間～120℃、1時間～常温、0.5時間～-40℃、1時間)を1サイクルとし、5サイクル実施]後の開弁圧(平均値)

| 開弁圧(mmHg) | ニトリルゴム製 | フルオロシリコーンゴム製 |
|-----------|---------|--------------|
| 試験前 | 8.1 | 7.4 |
| 試験後 | 18.7 | 9.1 |
| 変化量 | +10.6 | +1.7 |
| 測定個数 | 10個 | 5個 |

(3)粘着試験(開弁方向に負圧-700mmHgを負荷した状態で、120℃の雰囲気中に20時間放置)後の開弁圧(平均値)

| 開弁圧(mmHg) | フルオロシリコーンゴム製 | 含油フルオロシリコーン製 |
|-----------|--------------|--------------|
| 試験前 | 約10 | 10.9 |
| 試験後 | 約600 | 15.9 |
| 変化量 | 約+500 | +5.0 |
| 測定個数 | - | 10個 |

以上の結果から、フルオロシリコーンゴム製カサ状シール弁は、ニトリルゴム製のものと比較して耐油・耐溶剤性および耐候性にすぐれているが、高温雰囲気中では非常に粘着し易いが、本発明に係るオイルブリード性フルオロシリコーンゴム製カサ状シール弁は開弁圧の変動が小さく、かかる欠点を完全に克服させていることが分る。

4 図面の簡単な説明

第1図は、本発明が適用されたカサ状シール弁を用いたチェックバルブの断面図である。

(符号の説明)

- 4……カサ状シール弁
- 5……通孔
- 6……ボディ
- 7……開閉弁

第1図

